(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平10－330416

(43)公開日　平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ
Ｃ０８Ｆ　4/658		Ｃ０８Ｆ　4/658
10/00		10/00

審査請求　未請求　請求項の数2　ＯＬ　（全 30 頁）

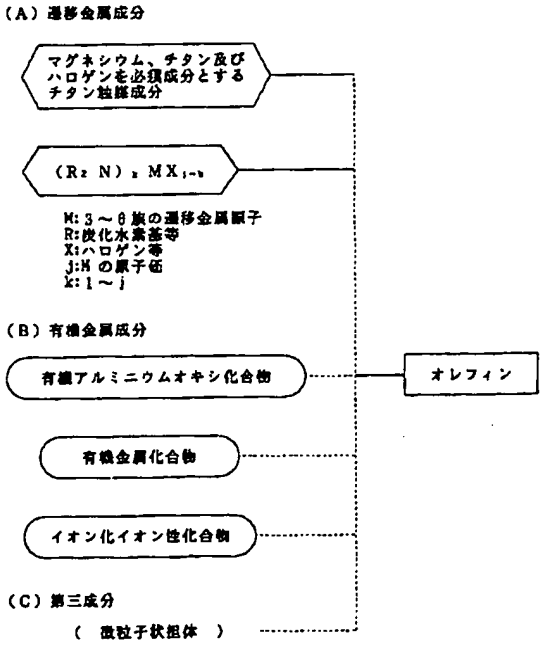
(21)出願番号　特願平9－137249

(22)出願日　平成９年(1997) ５月27日

(71)出願人　000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目２番５号
(72)発明者　杉　村　健　司
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者　斎　藤　純　治
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者　藤　田　照　典
山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号
三井石油化学工業株式会社内
(74)代理人　弁理士　鈴木　俊一郎

(54)【発明の名称】　オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】
【課題】高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン（共）重合体が得られるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供すること。
【解決手段】オレフィン重合用触媒は、（A）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、（B）（R2 N）k MXj-k （Mは周期表第３～６族の遷移金属、ｊはMの価数、ｋは１～ｊの整数、Ｒは炭化水素基等、Ｘはハロゲン等）で表される遷移金属アミド化合物と、（C）有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および遷移金属アミド化合物（B）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物とからなる。



【特許請求の範囲】
【請求項１】（Ａ）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、
（Ｂ）下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属アミド化合物と、
（R2 N）k MXj-k　　…（Ｉ）
（式中、Ｍは、周期表第３～６族の遷移金属原子を示し、ｊは遷移金属原子Ｍの価数であり、ｋは１～ｊの整数であり、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基を示し、Ｒで示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、ｋが２以上の場合には異なる窒素原子に結合する２個のＲが互いに連結して２個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、ｊ-ｋが２以上の場合には、互いに同一でも異なっていてもよい。）
（Ｃ）(C-1) 有機金属化合物、
(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および
(C-3) 遷移金属アミド化合物（Ｂ）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物と
からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。
【請求項２】　請求項１に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン（共）重合体が得られるような新規なオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。
【０００２】
【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、エチレン・α-オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。
【０００３】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノオキサン）とからなるチーグラー型触媒が知られている。
【０００４】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平８-２４５７１３号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。
【０００５】また、Organometallics 1996, 15, 562-569には、$[Mes_2BNCH_2CH_2NBMes_2]^{-2}$で示されるビス（ボリルアミド）配位子を有する周期表４族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。
【０００６】ところでエチレン重合体などのポリオレフィンは、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなチタンアミド化合物などの遷移金属アミド化合物と、アルミノキサンとからなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体が得られるような、遷移金属アミド化合物を含む触媒の改良が望まれていた。
【０００７】
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン（共）重合体が得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。
【０００８】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。
【０００９】
【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、（Ａ）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、（Ｂ）下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属アミド化合物と、
（R2 N）k MXj-k　　…（Ｉ）
（式中、Ｍは、周期表第３～６族の遷移金属原子を示し、ｊは遷移金属原子Ｍの価数であり、ｋは１～ｊの整数であり、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基を示し、Ｒで示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、ｋが２以上の場合には異なる窒素原子に結合する２個のＲが互いに連結して２個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、ｊ-ｋが２以上の場合には、互いに同一でも異なっていてもよい。）
（Ｃ）(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属アミド化合物

（Ｂ）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物とからなることを特徴としている。

【００１０】本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【００１１】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【００１２】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【００１３】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

（Ａ）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分と、（Ｂ）遷移金属アミド化合物と、（Ｃ）(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属アミド化合物（Ｂ）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物とから形成されている。

【００１４】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

（Ａ）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分

本発明で用いられる（Ａ）マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分（以下「チタン触媒成分」という。）は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とし、さらに必要に応じて電子供与体を含有している。

【００１５】このような（Ａ）チタン触媒成分は、下記のようなマグネシウム化合物およびチタン化合物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより調製することができる。

【００１６】（Ａ）チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、たとえば、次式で示される４価のチタン化合物を挙げることができる。

Ｔｉ（ＯＲ）ｇ Ｘ4-n

（式中、Ｒは炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｎは０≦ｎ≦４である）

このようなチタン化合物として、具体的には、ＴｉＣｌ４、ＴｉＢｒ4、ＴｉＩ4 などのテトラハロゲン化チタン；Ｔｉ（ＯＣＨ3）Ｃｌ3、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）Ｃｌ3、Ｔｉ（Ｏ-ｎ-Ｃ4Ｈ9）Ｃｌ3、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）Ｂｒ3、Ｔｉ（Ｏ-ｉｓｏ-Ｃ4Ｈ9）Ｂｒ3 などのトリハロゲン化アルコキシチタン；Ｔｉ（ＯＣＨ3）２Ｃｌ２、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）2Ｃｌ２、Ｔｉ（Ｏ-ｎ-Ｃ4Ｈ9）2Ｃｌ２、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）2Ｂｒ2 などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；Ｔｉ（ＯＣＨ3）3Ｃｌ、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）3Ｃｌ、Ｔｉ（Ｏ-ｎ-Ｃ4Ｈ9）3Ｃｌ、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）3Ｂｒ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ｔｉ（ＯＣＨ3）４、Ｔｉ（ＯＣ2Ｈ5）４、Ｔｉ（Ｏ-ｎ-Ｃ4Ｈ9）４、Ｔｉ（Ｏ-ｉｓｏ-Ｃ4Ｈ9）４、Ｔｉ（Ｏ-2-エチルヘキシル）４ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【００１７】これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は１種単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【００１８】チタン触媒成分（Ａ）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【００１９】ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合またはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述するような有機金属化合物と錯化合物を形成しているものを用いてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合物とを反応させることで誘導してもよい。さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

【００２０】還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグ

ネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

【００２１】これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物または触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。

【００２２】還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元性を有するマグネシウム化合物を、ハロゲン、ハロゲン含有有機ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物などのハロゲン化合物、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒドなどの活性な炭素-酸素結合を有する化合物、ポリシロキサン化合物と接触させればよい。

【００２３】また、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物または他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を２種以上組み合わせて用いてもよい。

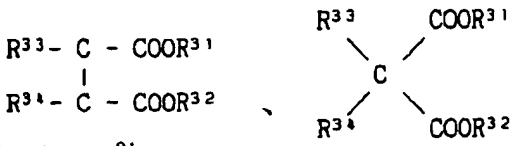
【００２４】チタン触媒成分（Ａ）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られるチタン触媒成分（Ａ）中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【００２５】上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

【００２６】チタン触媒成分（Ａ）の調製に際しては、電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数が１～１８のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数が１～１８のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数が６～２０のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数が３～１５のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数が２～１５のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数が２～３０の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数が２～１５の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数が２～２０のエーテル類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類；ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物などが挙げられる。

【００２７】また有機酸エステルとしては、下記一般式

で示される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げることができる。

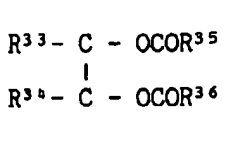


【００２９】上記式中、R^{31}は置換または非置換の炭化水素基を示し、R^{32}、R^{35}、R^{36}は、水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、R^{33}、R^{34}は水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方が置換または非置換の炭化水素基である。またR^{33}とR^{34}とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R^{31}～R^{36}が置換されている場合の置換基は、Ｎ、Ｏ、Ｓなどの異原子を含み、たとえば、C-O-C、COOR、COOH、OH、SO3H、-C-N-C-、NH　2などの基を有する。

【００３０】このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル；1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル；フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル；3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【００３１】また多価カルボン酸エステルの他の例として、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

【００２８】
【化１】



【００３２】本発明では、さらに電子供与体として、下記一般式（II-1）または（II-3）で表される有機ケイ素化合物、下記一般式（III）で表されるポリエーテル化合物などを用いることもできる。

【００３３】

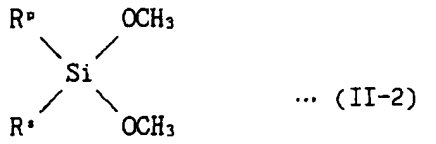
$R^{p}_{n}Si(OR^{q})_{4-n}$　　…　(II-1)

（式中、nは１、２または３であり、nが１のとき、R^{p}は２級または３級の炭化水素基を示し、nが２または３のとき、R^{p}の少なくとも１つは２級または３級の炭化水素基を示し、他は炭化水素基を示し、複数のR^{p}は同一であっても異なっていてもよく、R^{q}は炭素数１～４の炭化水素基であって、4-nが２または３であるとき、R^{q}は互いに同一でも異なっていてもよい。）

この式（II-1）で示されるケイ素化合物において、２級または３級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基またはＳｉに隣接する炭素が２級または３級である炭化水素基が挙げられる。

【００３４】これらのうち、ジメトキシシラン類、特に下記一般式（II-2）で示されるジメトキシシラン類が好ましい。

【００３５】
【化２】



…（II-2）

【００３６】（式中、R^{p}およびR^{s}は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、またはＳｉに隣接する炭素が２級炭素または３級炭素である炭化水素基を示す。）

前記一般式（II-2）で表される有機ケイ素化合物として具体的には、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジ（3-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジ-t-アミルジメトキシシランなどが挙げられる。

【００３７】有機ケイ素化合物としては、下記一般式

（II-3）で表される有機ケイ素化合物を用いることもできる。

$R_nSi(OR')_{4-n}$　…（II-3）

（式中、RおよびR'は、アルキル基、アリール基、アルキリデン基などの炭化水素基であり、$0<n<4$である。）

このような一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物として具体的には、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジn-プロピルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

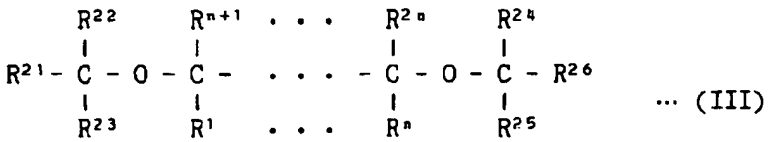
【００３８】さらに前記一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物に類似する化合物として、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリス（β-メトキシエトキシシラン）、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなども挙げられる。

【００３９】なお前記一般式（II-3）で示される有機ケイ素化合物は、前記一般式（II-1）で示される有機ケイ素化合物が含まれる場合がある。前記有機ケイ素化合物は、１種単独でまたは２種以上組合わせて用いることができる。

【００４０】ポリエーテル化合物としては、たとえば下記一般式（III）で示される化合物を挙げることができる。

【００４１】

【化３】



…（III）

【００４２】式中、nは$2 \leqq n \leqq 10$の整数であり、R^1～R^{26}は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも１種の元素を有する置換基を示し、任意のR^1～R^{26}、好ましくはR^1～R^{2n}は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素原子以外の原子が含まれていてもよい。

【００４３】上記のようなポリエーテル化合物としては、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシルメチル）-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ジメトキシメチルフルオレンが好ましく用いられる。

【００４４】これらの他にも、水、アニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤を用いることもできる。これらの電子供与体は、１種単独でまたは２種以上組み合せて用いられる。

【００４５】また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させる際に、後述するような粒子状担体（D）を用い、担体担持型のチタン触媒成分（A）を調製することもできる。

【００４６】チタン触媒成分（A）は、上記したようなチタン化合物およびマグネシウム化合物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。なお上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【００４７】これらチタン触媒成分（A）の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。なお以下に説明するチタン触媒成分（A）の製造方法では、電子供与体を用いる例について述べるが、この電子供与体は必ずしも用いなくてもよい。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を１回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

このとき電子供与体を１回は用いる。
(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を１回は用いる。
(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。
(10)アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。
(11)マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。
(12)還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。
(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。
(14) (11)または(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。
(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、またはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、またはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物またはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。
(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。
(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。
(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。
(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。
(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。
(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

【００４８】チタン触媒成分（Ａ）を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物１モル当り、電子供与体は０．０１～２０モル、好ましくは０．１～１０モルの量で用いられ、チタン化合物は０．０１～１０００モル、好ましくは０．１～２００モルの量で用いられる。

【００４９】このようにして得られるチタン触媒成分（Ａ）は、マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与体を含有している。このチタン触媒成分（Ａ）において、ハロゲン／チタン（原子比）は約２～２００、好ましくは約４～１００であり、前記電子供与体／チタン（モル比）は約０．０１～１００、好ましくは約０．２～１０であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約１～１００、好ましくは約２～５０であることが望ましい。

【００５０】このチタン触媒成分（Ａ）が固体状である場合は、市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約１０m^2／ｇ以上、好ましくは約３０～１０００m^2／ｇ、より好ましくは約５０～８００m^2／ｇである。そして、このチタン触媒成分（Ａ）は、上記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

【００５１】本発明で用いられるチタン触媒成分（Ａ）は、有機アルミニウム化合物との組み合わせにおいて、エチレン重合活性が２００ｇ-ポリマー／ミリモル-Ｔｉ×時間×ａｔｍ、好ましくは５００ｇ-ポリマー／ミリモル-Ｔｉ×時間×ａｔｍ以上示すものが望ましい。

【００５２】（Ｂ）遷移金属アミド化合物
本発明で用いられる（Ｂ）遷移金属アミド化合物は、下記一般式（Ｉ）で表される遷移金属アミド化合物である。

【００５３】（R2 N）ｋ ＭＸｊ-ｋ　　…（Ｉ）
式中、Ｍは、周期表第３～６族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第４族の遷移金属原子であることが好ましい。

【００５４】ｊは遷移金属原子Ｍの価数を表す。ｋは１～ｊの整数を表す。Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基を示す。

【００５５】炭化水素基として具体的には、メチル、エ

チル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0056】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0057】窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基としては、前記炭化水素基に、-COOCH3、-N（CH3）C（O）CH3、-OC（O）CH3、-CN、-N（C2H5）2、-N（CH3）S（O2）CH3、-P（C6H5）2などが置換した基が挙げられる。

【0058】同一の窒素原子に結合するRで示される基は、互いに連結して脂肪族環などの環を形成していてもよい。kが2以上の場合、異なる窒素原子に結合するRで示される基は、互いに同一でも異なっていてもよく、また互いに連結して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよい。

【0059】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0060】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0061】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0062】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0063】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0064】これらのうち、ハロゲン原子またはスルフォネート基であることが好ましい。以下に、前記一般式（I）で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。ビス（ジメチルアミド）チタニウムジクロリド、ビス（ジエチルアミド）チタニウムジクロリド、ビス（ジプロピルアミド）チタニウムジクロリド、ジイソプロピルアミドチタニウムトリクロリド、ビス（ジイソプロピルアミド）チタニウムジクロリド、トリス（ジイソプロピルアミド）チタニウムクロリド、テトラキス（ジイソプロピルアミド）チタニウム、ジブチルアミドチタニウムトリクロリド、ビス（ジブチルアミド）チタニウムジクロリド、トリス（ジブチルアミド）チタニウムクロリド、テトラキス（ジブチルアミド）チタニウム、ビス（ジイソブチルアミド）チタニウムジクロリド、ビス（ジヘキシルアミド）チタニウムジクロリド、ジオクチルアミドチタニウムトリクロリド、ビス（ジオクチルアミド）チタニウム

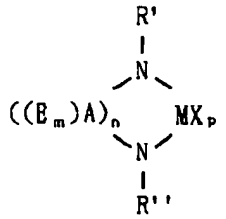
ジクロリド、トリス（ジオクチルアミド）チタニウムクロリド、テトラキス（ジオクチルアミド）チタニウム、ビス（ジデシルアミド）チタニウムジクロリド、ビス（ジオクタデシルアミド）チタニウムジクロリド、ビス（ジエチルアミド）ビス[ビス（トリメチルシリル）アミド]チタニウム、ビス［ビス（トリメチルシリル）アミド］チタニウムジクロリド、トリス［ビス（トリメチルシリル）アミド］チタニウムクロリド、テトラキス［ビス（トリメチルシリル）アミド］チタニウムなど。

【００６５】上記以外にも、前記一般式（Ｉ）で表される遷移金属アミド化合物として、上記化合物中のチタンがジルコニウムまたはハフニウムに置き代わった化合物などが挙げられる。

【００６６】前記一般式（Ｉ）で表される遷移金属アミド化合物のうち、異なる窒素原子に結合する２個のＲが互いに連結して２個の窒素原子を結合する結合基を形成している化合物としては、下記一般式（Ｉ-1）で表される化合物を挙げることができる。

【００６７】

【化４】



…　（Ｉ-1）

【００６８】式中、Ｍは、前記一般式（Ｉ）におけるＭと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第４族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【００６９】Ｒ’およびＲ’’は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基を示し、具体的には、前記一般式（Ｉ）におけるＲと同じである。

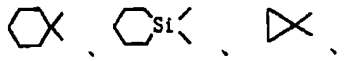
【００７０】ｍは、０～２の整数である。ｎは、１～５の整数である。Ａは、周期表第１３～１６族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。ｎが２以上の場合には、複数のＡは互いに同一でも異なっていてもよい。

【００７１】Ｅは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基である。Ｅで示される基が複数存在する場合は、Ｅで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよく、またＥで示される２個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【００７２】このような-（（Ｅｍ）Ａ）ｎ-で示される２個の窒素原子を結合する結合基として具体的には以下のような基などが挙げられる。-CH2-、-C（Me）2-、-C（Ph） 2-、-Si（Me） 2-、-Si（Ph）2-、-Si（Me）（Ph）-、-CH 2 CH2-、-CH 2 Si（Me）2-、-CH 2 CH 2 CH2-、-CH 2 C（Me）2 CH2-、-CH 2 C（Et）2 CH2-、-CH 2 C（n Pr）2 CH2-、-CH 2 C（i Pr）2 CH2-、-CH 2 C（n Bu）2 CH2-、-CH 2 C（i Bu）2 CH2-、-CH 2 C（s Bu）2 CH2-、-CH 2 C（c Pen）2 CH2-、-CH 2 C（c Hex）2 CH2-、-CH 2 C（Ph）2 CH2-、-CH 2 C（Me）（Et）CH2-、-CH 2 C（Me）（i Pr）CH2-、-CH 2 C（Me）（i Bu）CH2-、-CH 2 C（Me）（t Bu）CH2-、-CH 2 C（Me）（i Pen）CH2-、-CH 2 C（Me）（Ph）CH2-、-CH 2 C（Et）（i Pr）CH2-、-CH 2 C（Et）（i Bu）CH2-、-CH 2C（Et）（i Pen）CH2-、-CH 2C（i Pr）（i Bu）CH2-、-CH 2 C（i Pr）（i Pen）CH2-、-CH 2 Si（Me）2 CH2-、-CH 2 Si（Et）2 CH2-、-CH 2 Si（n-Bu）2 CH2-、-CH 2 Si（Ph）2 CH2-、-CH（Me）CH 2 CH（Me）-、-CH（Ph）CH2 CH（Ph）-、-Si（Me）2OSi（Me）2-、-CH 2 CH2 CH2 CH2-、-Si（Me）2CH2 CH2 Si（Me）2-、

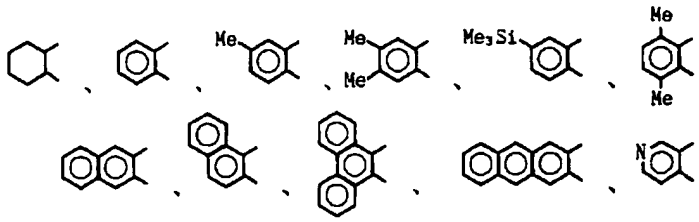
【００７３】

【化５】



【００７４】

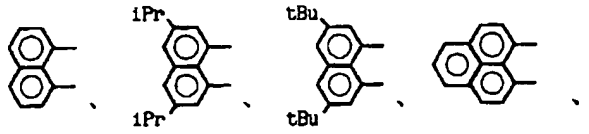
【化６】



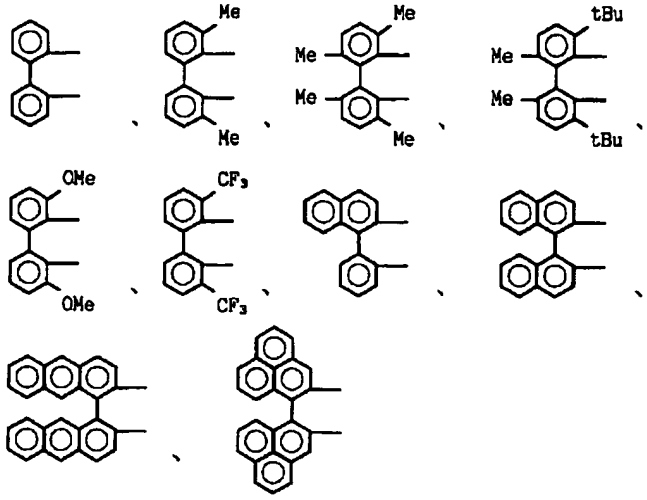
【００７５】

【化７】

【００７６】

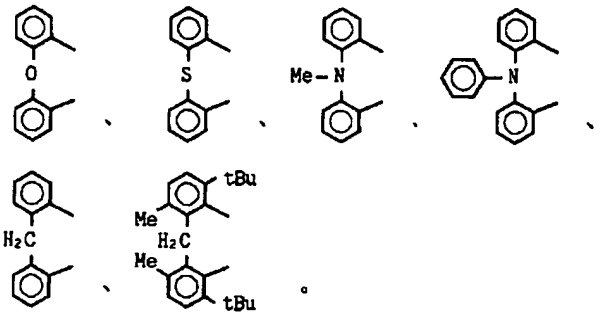


【化８】



【００７７】

【化９】



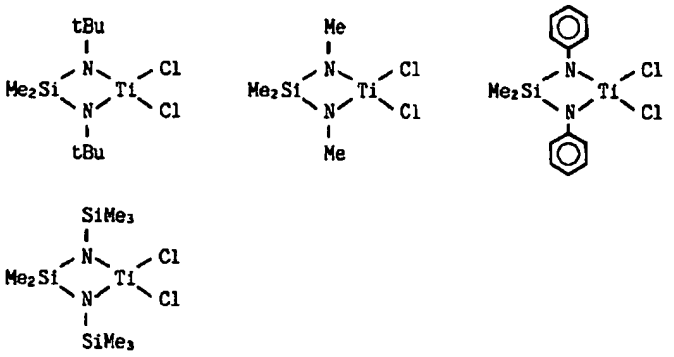
【００７８】なお、上記例示中、Ｍｅはメチル基を示し、Ｅｔはエチル基を示し、ｎＰｒはn-プロピル基を示し、ｉＰｒはイソプロピル基を示し、ｎＢｕはn-ブチル基を示し、ｉＢｕはイソブチル基を示し、ｓＢｕはsec-ブチル基を示し、t-Ｂｕはtert-ブチル基を示し、ｉＰｅｎはイソペンチル基を示し、ｃＰｅｎはシクロペンチル基を示し、ｃＨｅｘはシクロヘキシル基を示し、Ｐｈはフェニル基を示す。

【００７９】ｐは、０～４の整数である。Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式（Ｉ）のＸと同じである。なお、ｐが２以上の場合には、Ｘで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【００８０】これらのうち、ハロゲン原子またはスルフォネート基であることが好ましい。前記一般　以下に、上記一般式（Ｉ-1）で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

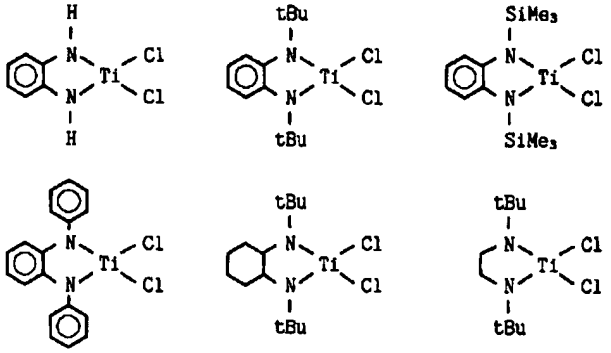
【００８１】

【化１０】



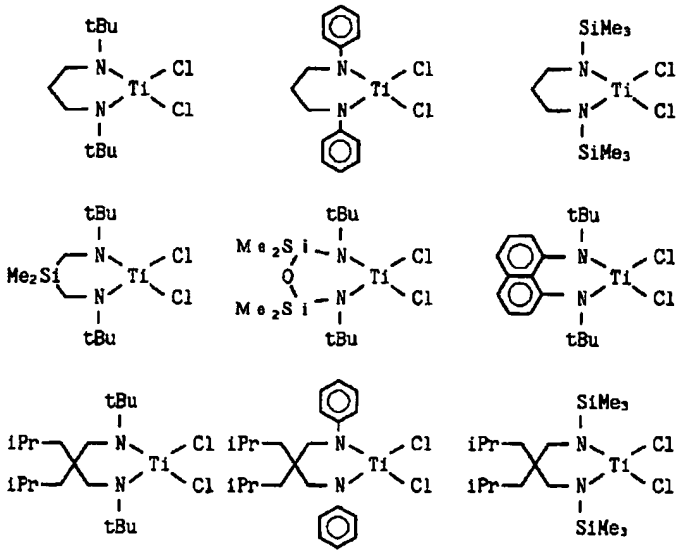
【００８２】

【化１１】



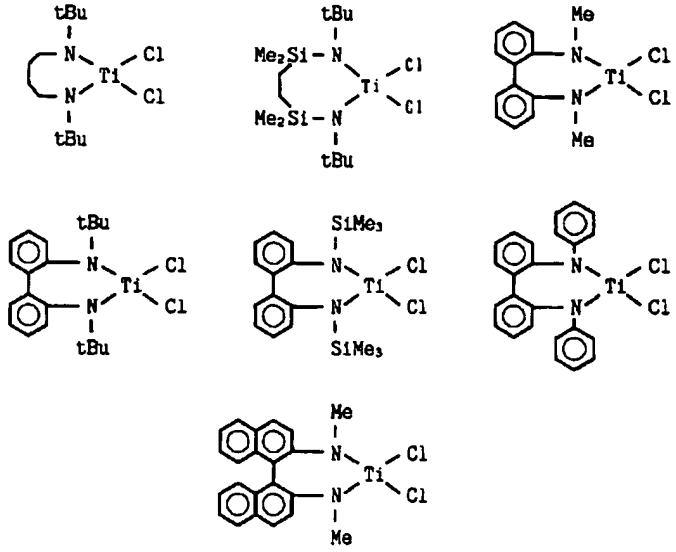
【００８３】

【化１２】



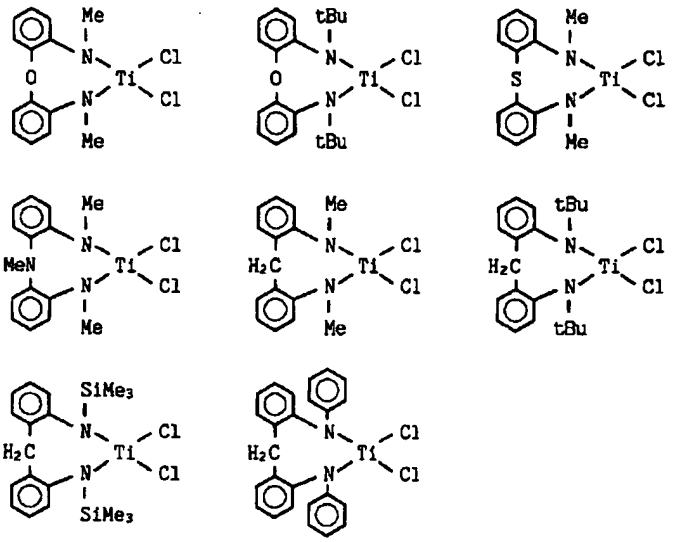
【００８４】

【化１３】



【００８５】

【化１４】

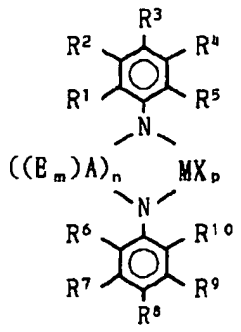


【００８６】なお、上記例示中、Ｍｅはメチル基を示し、Ｅｔはエチル基を示し、ｉＰｒはイソプロピル基を示し、ｔＢｕは tert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

【００８７】本発明では、前記一般式（Ｉ-1）で表される遷移金属アミド化合物のうち、Ｒ’とＲ’’が、アルキル基などの置換基が１～５個置換した置換アリール基である、下記一般式（Ｉ-2）で表される遷移金属アミド化合物を用いることが望ましい。

【００８８】

【化１５】



…　（Ｉ-2）

【００８９】式中、Ｍは、前記一般式（Ｉ）におけるＭと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第４族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【００９０】R^1 ～R^{10}は、互いに同一でも異なってい

てもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、-COOR^{11}、-N（R^{12}）C（O）R^{13}、-OC（O）R^{14}、-CN、-NR$^{15}_2$ または-N（R^{16}）S（O2）R^{17}（ただし、R^{11}～R^{17}は炭素原子数が１～５のアルキル基を示す。）を示す。ただし、R^1～R^5のうち少なくとも１つは水素以外の基であり、かつR^6～R^{10}のうち少なくとも１つは水素以外の基である。

【００９１】ハロゲン原子としては、前記一般式（Ｉ）におけるＸと同じであり、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基および有機シリル基としては、前記一般式（Ｉ-1）におけるＲ’およびＲ’’と同じである。

【００９２】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【００９３】-COOR^{11}、-N（R^{12}）C（O）R^{13}、-OC（O）R^{14}、-CN、-NR$^{15}_2$ または-N（R^{16}）S（O2）R^{17}（ただし、R^{11}～R^{17}は炭素原子数が１～５のアルキル基を示す。）で示される基としては、-COOCH３、-N（CH３）C（O）CH３、-OC（O）CH３、-CN、-N（C２H５）２、-N（CH３）S（O２）CH3 などが挙げられる。

【００９４】またR^1～R^5で示される基のうちの２個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、R^6～R^{10}で示される基のうちの２個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

【００９５】mは、０～２の整数である。nは、１～５の整数である。Aは、前記一般式（Ｉ-1）におけるAと同じであり、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。nが２以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なっていてもよい。

【００９６】Eは、前記一般式（Ｉ-1）におけるEと同じであり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を含有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよく、またEで示される２個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【００９７】このような-（（Eｍ）A）n -で示される２個の窒素原子を結合する結合基として具体的には前記と同様の基などが挙げられる。pは、０～４の整数である。

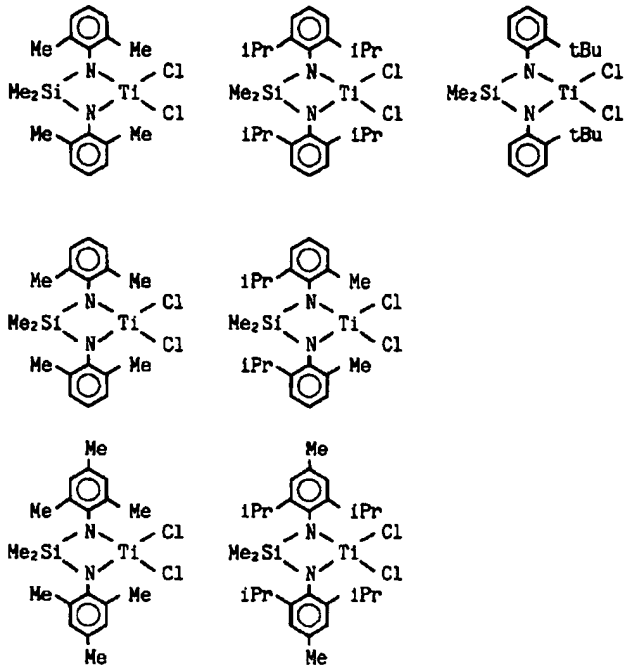
【００９８】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が１～２０の炭化水素基、炭素原子数が１～２０のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式（Ｉ）におけるＸと同じである。

【００９９】これらのうち、ハロゲン原子またはスルフォネート基であることが好ましい。pが２以上の場合にはXで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【０１００】以下に、上記一般式（Ｉ-2）で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

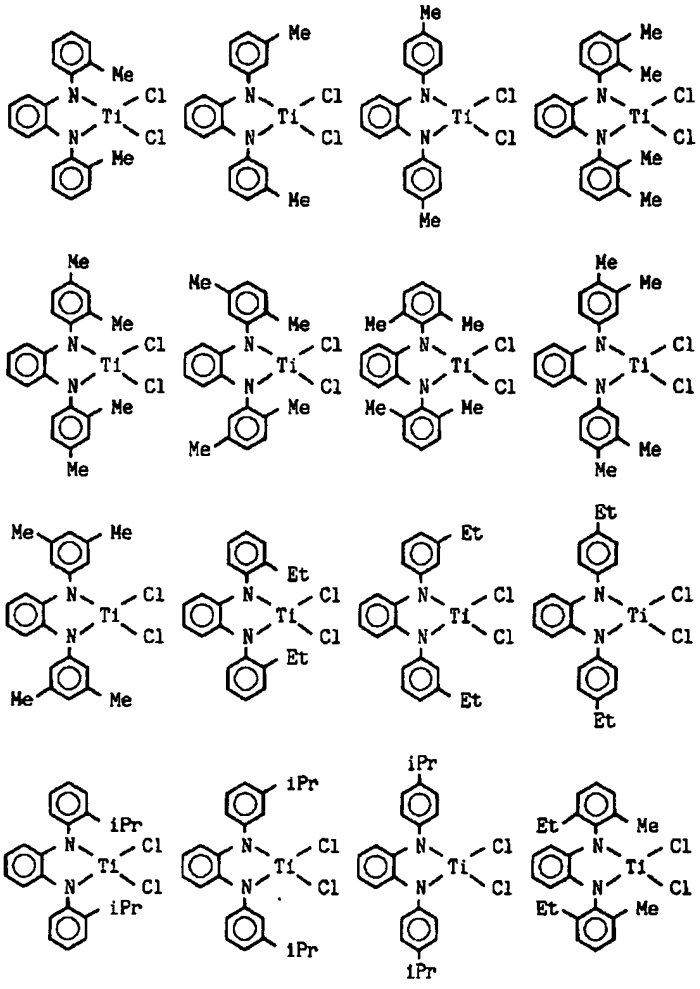
【０１０１】

【化１６】



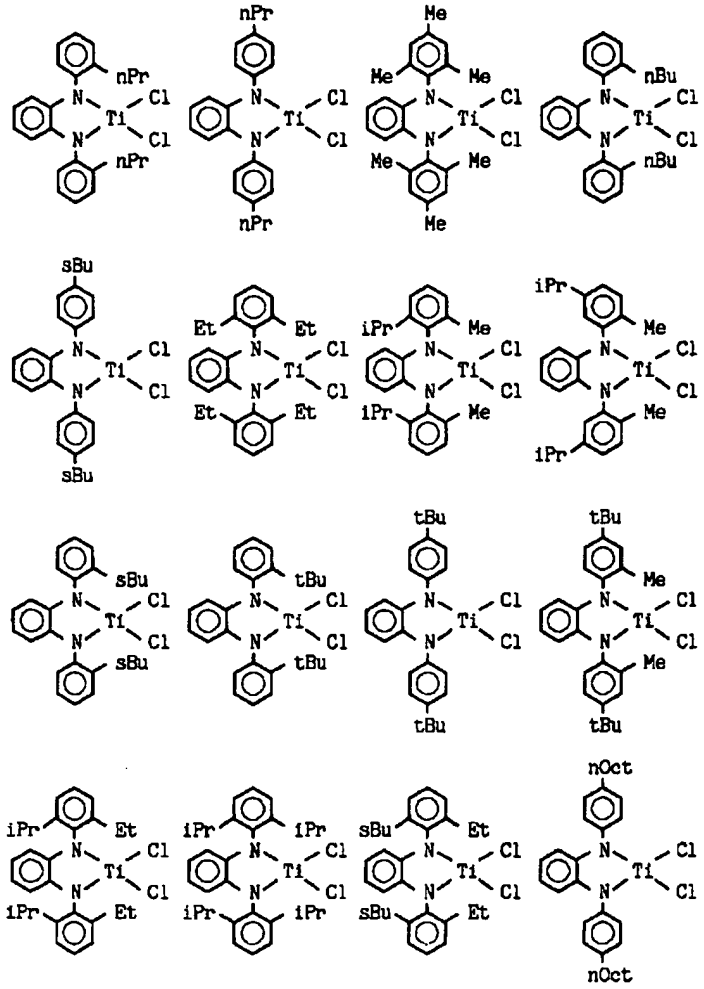
【０１０２】

【化１７】



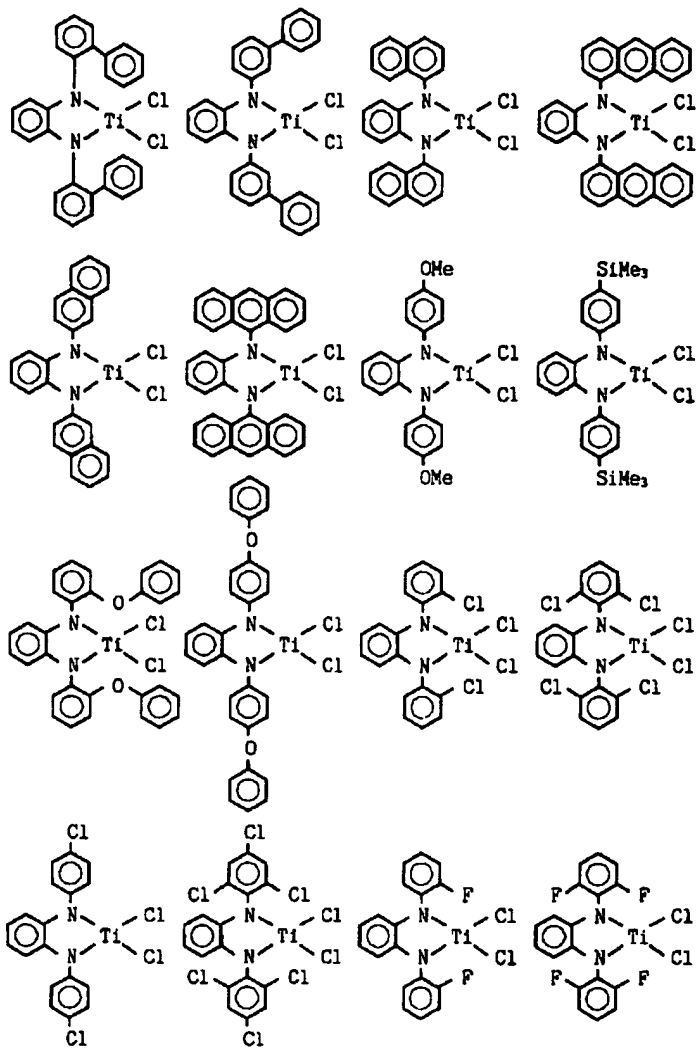
【０１０３】

【化１８】



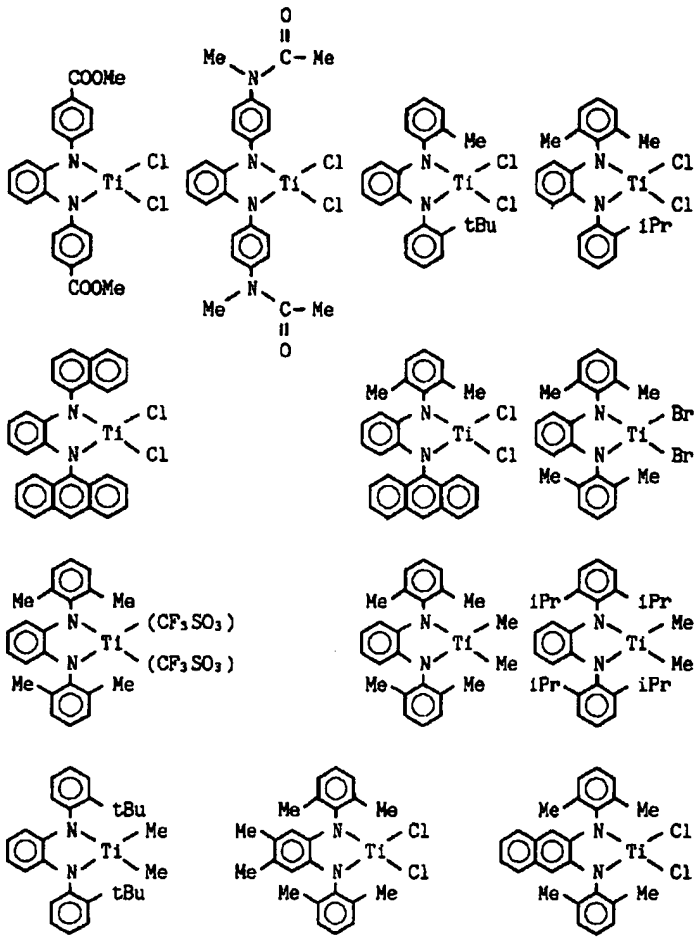
【０１０４】

【化１９】



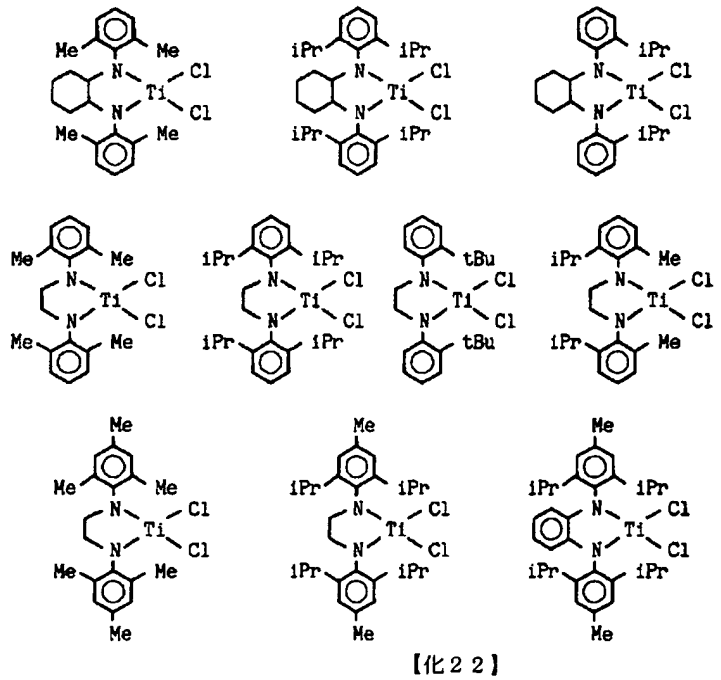
【０１０５】

【化２０】



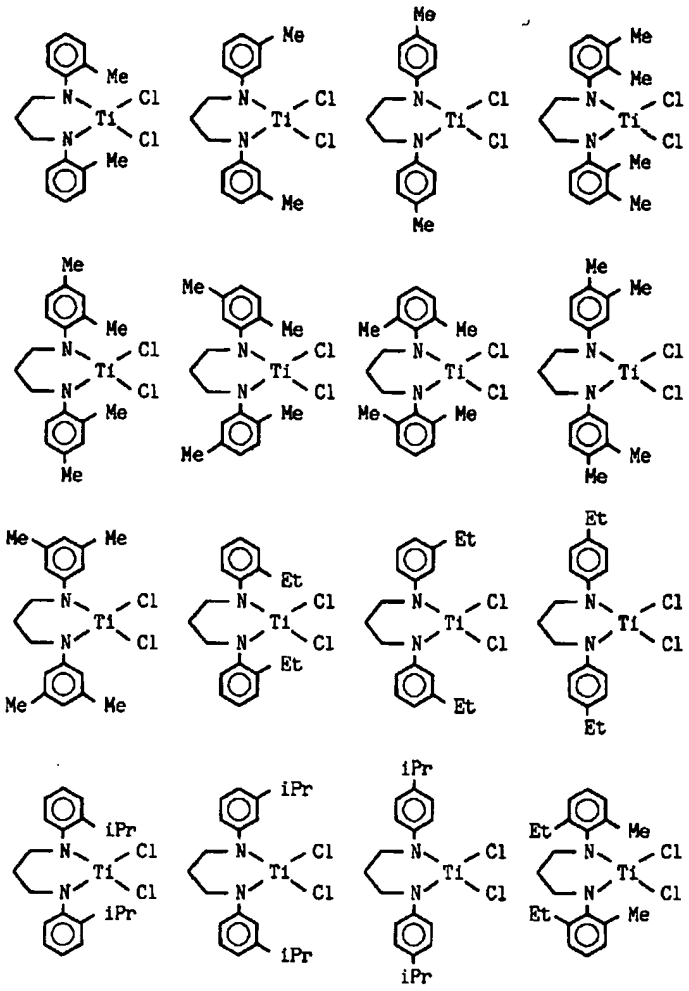
【0106】

【化21】



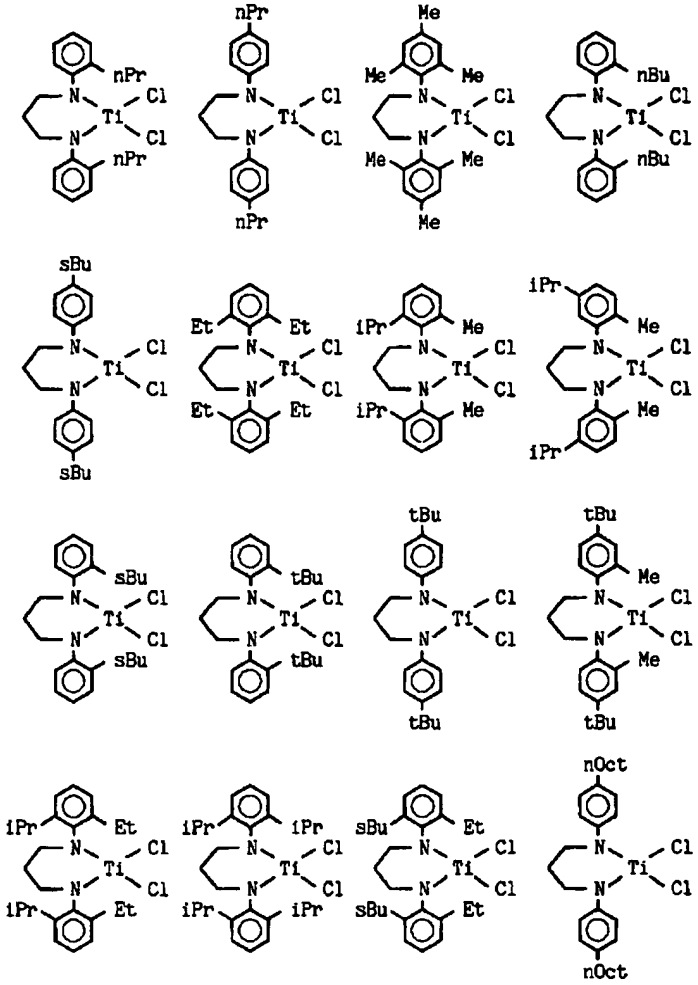
【0107】

【化22】



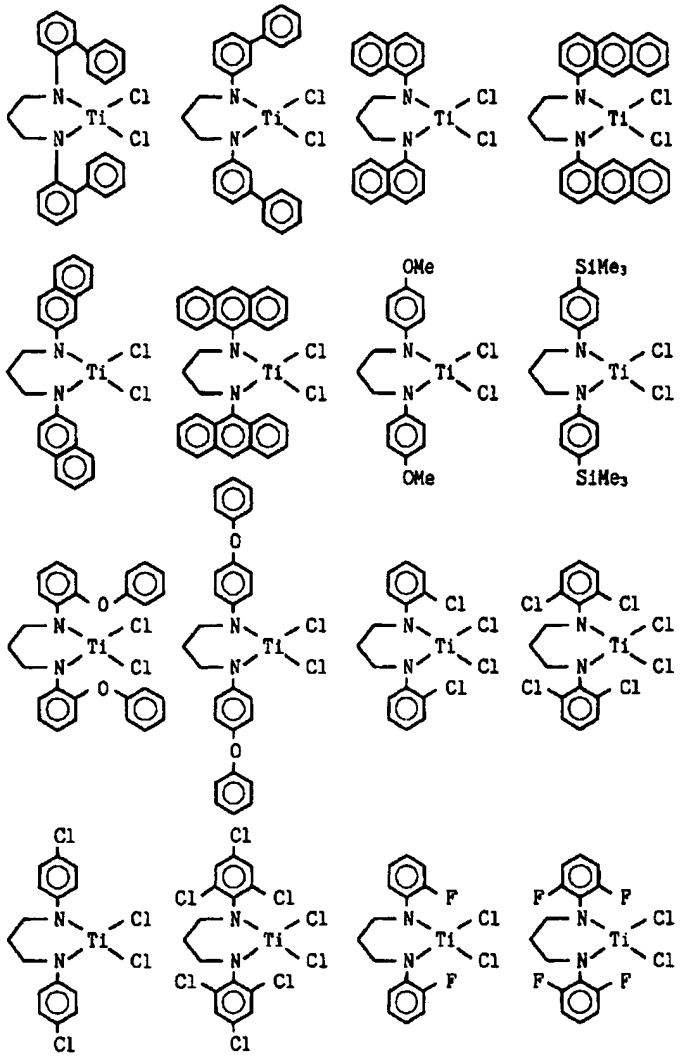
【０１０８】

【化２３】


nPr Cl Ti Cl nPr
nPr Cl Ti Cl nPr
Me Me Me Cl Ti Cl Me Me Me
nBu Cl Ti Cl nBu
sBu Cl Ti Cl sBu
Et Et Et Cl Ti Cl Et Et
iPr Me iPr Cl Ti Cl iPr Me
iPr Me Cl Ti Cl Me iPr
sBu Cl Ti Cl sBu
tBu Cl Ti Cl tBu
tBu Cl Ti Cl tBu
tBu Me Cl Ti Cl Me tBu
iPr Et Cl Ti Cl Et iPr
iPr iPr Cl Ti Cl iPr iPr
sBu Et Cl Ti Cl Et sBu
nOct Cl Ti Cl nOct

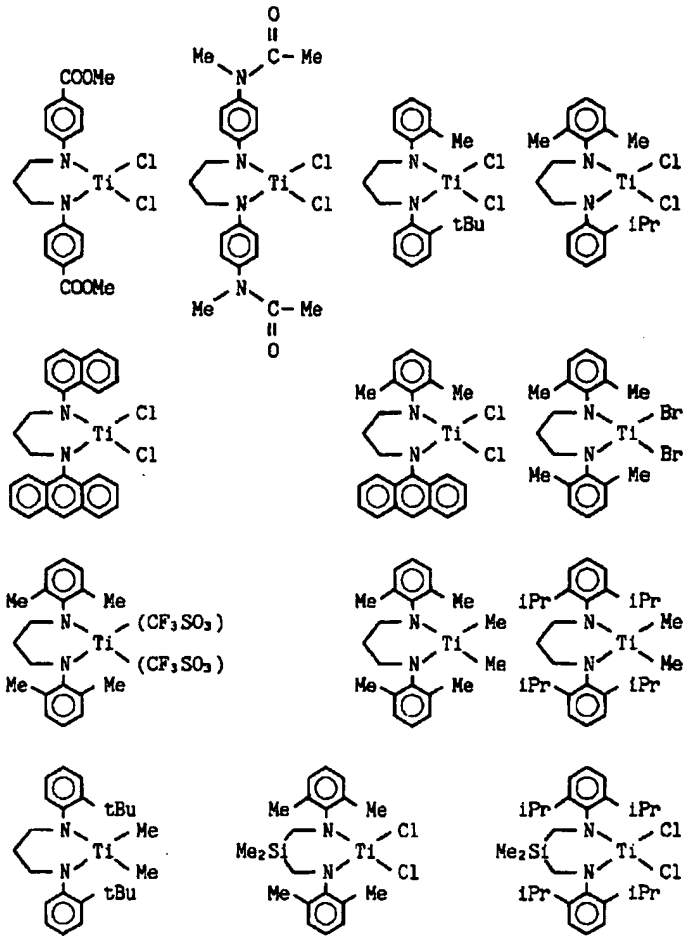
【0109】

【化24】



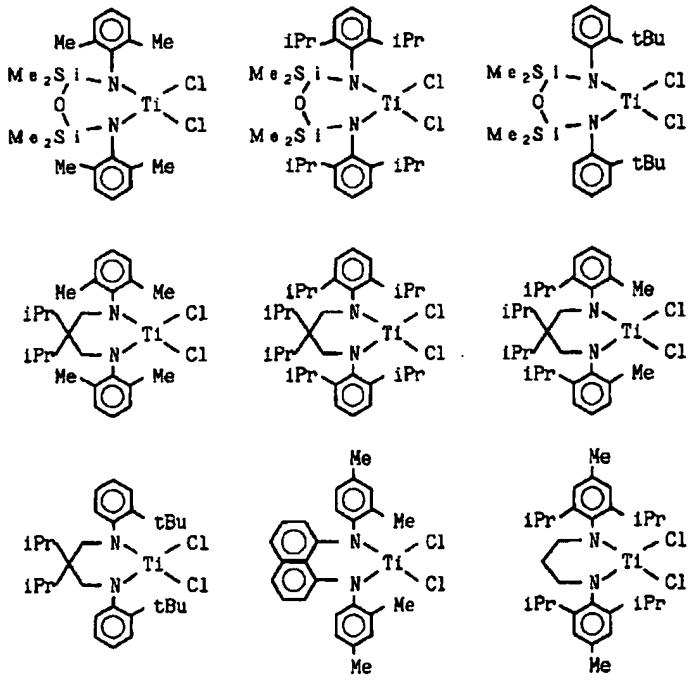
【０１１０】

【化２５】



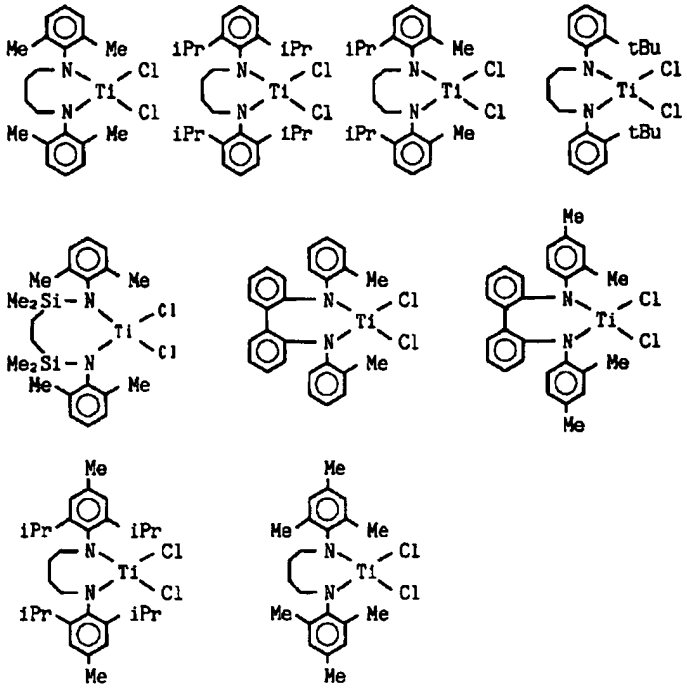
【０１１１】

【化２６】



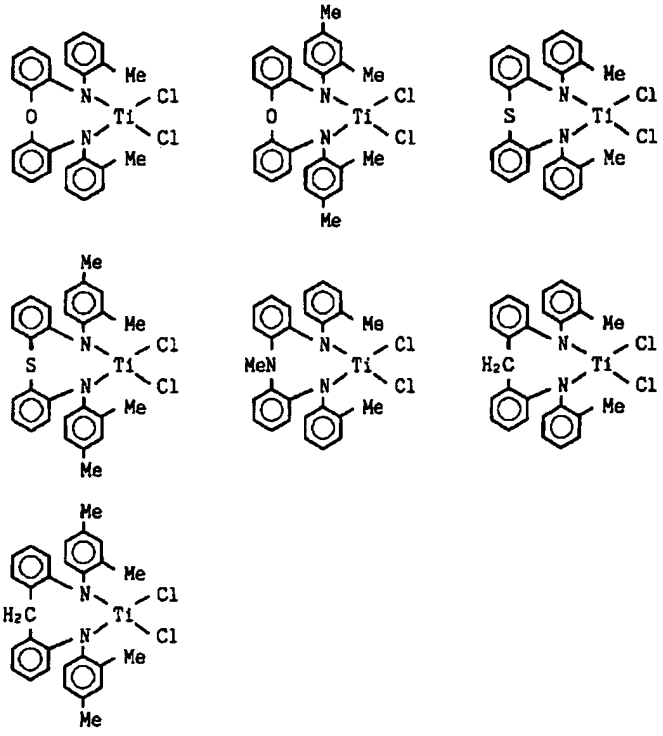
【０１１２】

【化２７】



【０１１３】

【化２８】



【０１１４】なお、上記例示中、Ｍｅはメチル基を示し、Ｅｔはエチル基を示し、ｉＰｒはiso-プロピル基を示し、ｎＰｒはn-プロピル基を示し、ｎＢｕはn-ブチル基、ｓＢｕはsec-ブチル基、ｔ Ｂｕは tert-ブチル基、ｎ Octはn-オクチル基を示す。

【０１１５】本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。これらの遷移金属アミド化合物の中では、前記一般式（Ｉ）においてMがジルコニウムであり、Ｒが有機シリル基である化

合物または、前記一般式（Ｉ-2）においてMがチタンであり、２個の窒素原子を結合する基のＡが炭素またはケイ素であり、ｎが２または３である化合物が好ましい。

【０１１６】これらの化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

(C-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第１、２族および第１２、１３族の有機金属化合物が用いられる。

【０１１７】

(C-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

（式中、R^a およびR^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは０＜ｍ≦３、ｎは０≦ｎ＜３、ｐは０≦ｐ＜３、ｑは０≦ｑ＜３の数であり、かつｍ＋ｎ＋ｐ＋ｑ＝３である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【０１１８】(C-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

（式中、M^2 はＬｉ、Ｎａ、Ｋを示し、R^a は炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示す。）で表される１族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【０１１９】(C-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

（式中、R^a およびR^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、M^3 はＭｇ、ＺｎまたはＣｄである。）で表される２族または１２族金属のジアルキル化合物。

【０１２０】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

（式中、R^a およびR^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、ｍは好ましくは１．５≦ｍ≦３の数である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

（式中、R^a は炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは好ましくは０＜ｍ＜３である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

（式中、R^a は炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、ｍは好ましくは２≦ｍ＜３である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

（式中、R^a およびR^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が１～１５、好ましくは１～４の炭化水素基を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｍは０＜ｍ≦３、ｎは０≦ｎ＜３、ｑは０≦ｑ＜３の数であり、かつｍ＋ｎ＋ｑ＝３である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【０１２１】(C-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；$R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウム（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化

およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【０１２２】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して２以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、

（C2 H5）2 AlN（C2 H5）Al（C2 H5）2

などを挙げることができる。

【０１２３】前記(C-1b)に属する化合物としては、

LiAl（C2 H5）4

LiAl（C7 H15）4 などを挙げることができる。

【０１２４】その他にも、(C-1) 有機金属化合物としては、一般式

(i-C4 H9)x Aly (C5 H10) z

（式中、x、yおよびzは正の数であり、z≧2xである。）で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【０１２５】さらにその他にも、(C-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【０１２６】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【０１２７】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C-1) 有機金属化合物は、１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【０１２８】(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平２-７８６８７号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【０１２９】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

（１）吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第１セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

（２）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

（３）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【０１３０】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【０１３１】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【０１３２】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、１種単独でまたは２種以上組み合せて用いられる。

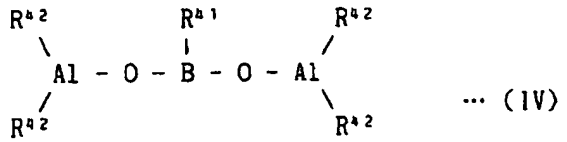
【０１３３】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【０１３４】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、６０℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常１０%以下、好ましくは５%以下、特に好ましくは２%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【０１３５】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（IV）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【０１３６】

【化２９】



… (IV)

【０１３７】式中、R^{41}は炭素原子数が１～１０の炭化水素基を示す。R^{42}は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が１～１０の炭化水素基を示す。

【０１３８】前記一般式（IV）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式（V）で表されるアルキルボロン酸と

R^{41}-B-(OH)　2　　…　(V)

（式中、R^{41}は前記と同じ基を示す。）

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-８０℃～室温の温度で１分～２４時間反応させることにより製造できる。

【０１３９】前記一般式（V）で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【０１４０】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【０１４１】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは１種単独でまたは２種以上組み合わせて用いられる。

【０１４２】上記のような(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、１種単独でまたは２種以上組み合せて用いられる。

(C-3) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

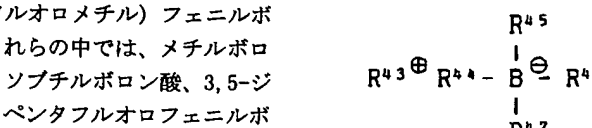
本発明で用いられる遷移金属アミド化合物（B）と反応してイオン対を形成する化合物(C-3)（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平１-５０１９５０号公報、特開平１-５０２０３６号公報、特開平３-１７９００５号公報、特開平３-１７９００６号公報、特開平３-２０７７０３号公報、特開平３-２０７７０４号公報、ＵＳＰ-５３２１１０６号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【０１４３】具体的には、ルイス酸としては、ＢＲ３（Ｒは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

【０１４４】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式（VI）で表される化合物が挙げられる。

【０１４５】

【化３０】



… (VI)

【０１４６】式中、R^{43}としては、H^+、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【０１４７】R^{44}～R^{47}は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【０１４８】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【０１４９】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【０１５０】R^{43}としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【０１５１】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【０１５２】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

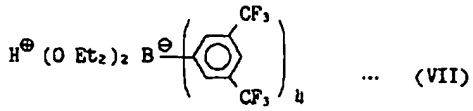
【０１５３】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【０１５４】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【０１５５】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）（VIII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【０１５６】

【化３１】

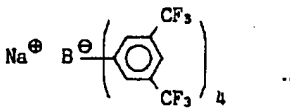


… （VII）

【０１５７】（式中、Ｅｔはエチル基を示す。）

【０１５８】

【化３２】



… （VIII）

【０１５９】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン（１４）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【０１６０】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン（１４）、1,3-ジカルバノナボラン（１３）、6,9-ジカルバデカボラン（１４）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン（１３）、2,7-ジカルバウンデカボラン（１３）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（１４）、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（１２）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（１３）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（１２）、トリ（n-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（１２）、トリ（n-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-

ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）銅酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）金酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（トリブロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）マンガン酸塩（IV）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【０１６１】上記のような(C-3) イオン化イオン性化合物は、１種単独でまたは２種以上組み合せて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記チタン触媒成分（A）、遷移金属アミド化合物（B）、(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（C）とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体（D）を用いることもできる。

【０１６２】（D）微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる（D）微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が１０～３００μm、好ましくは２０～２００μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはＳｉＯ2、Ａｌ2Ｏ3、ＭｇＯ、ＺｒＯ、ＴｉＯ2、Ｂ2Ｏ3、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＢａＯ、ＴｈＯ2など、またはこれらを含む混合物、たとえばＳｉＯ2-ＭｇＯ、ＳｉＯ2-Ａｌ2Ｏ3、ＳｉＯ2-ＴｉＯ2、ＳｉＯ2-Ｖ2Ｏ5、ＳｉＯ2-Ｃｒ2Ｏ3、ＳｉＯ2-ＴｉＯ2-ＭｇＯなどを例示することができる。これらの中でＳｉＯ2およびＡｌ2Ｏ3からなる群から選ばれた少なくとも１種の成分を主成分とするものが好ましい。

【０１６３】なお、上記無機酸化物には少量のＮａ2ＣＯ3、Ｋ2ＣＯ3、ＣａＣＯ3、ＭｇＣＯ3、Ｎａ2ＳＯ4、Ａｌ2(ＳＯ4)３、ＢａＳＯ4、ＫＮＯ3、Ｍｇ(ＮＯ3)２、Ａｌ(ＮＯ3)３、Ｎａ2Ｏ、Ｋ2Ｏ、Ｌｉ2Ｏなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【０１６４】このような（D）微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が５０～１０００m^2／ｇ、好ましくは１００～７００m^2／ｇの範囲にあり、細孔容積が０．３～２．５cm^3／ｇの範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて１００～１０００℃、好ましくは１５０～７００℃で焼成して用いられる。

【０１６５】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体（D）としては、粒径が１０～３００μmの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が２～１４のα-オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【０１６６】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のようなチタン触媒成分（A）と、遷移金属アミド化合物（B）と、(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（C）と、必要に応じて微粒子状担体（D）とからなる。

【０１６７】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分（A）、成分（B）および成分（C）を任意の順序で添加する方法。

(2) 固体状の成分（A）に成分（B）を担持した触媒成分および成分（C）を任意の順序で添加する方法。

(3) 固体状の成分（A）に成分（C）を担持した触媒成分および成分（B）を任意の順序で添加する方法。

(4) 固体状の成分（A）に成分（B）と成分（C）を担持した触媒成分を添加する方法。

(5) 成分（B）を担体（D）に担持した触媒成分、成分（A）および成分（C）を任意の順序で添加する方法。

(6) 成分（C）を担体（D）に担持した触媒成分、成分（A）および成分（B）を任意の順序で添加する方法。
(7) 成分（B）と成分（C）とを担体（D）に担持した触媒成分および成分（A）を任意の順序で添加する方法。
(8) 成分（B）が担持された固体上に成分（A）を担持した触媒成分および成分（C）を任意の順序で添加する方法。
(9) 成分（B）が担持された固体上に成分（A）と成分（C）を担持した触媒成分を添加する方法。

【０１６８】上記、(1) ～(9) の各方法においては、必要に応じて、前記一般式（II-1）または（II-3）で表される有機ケイ素化合物、前記一般式（III）で表されるポリエーテル化合物のような電子供与体を使用してもよい。

【０１６９】上記(1) ～(3) および(5) ～(8) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも２つ以上は予め接触されていてもよい。成分（C）が担持されている上記(3) (4) (6) (7) (9)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分（C）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（C）は、同一でも異なっていてもよい。

【０１７０】また、上記の成分（A）に成分（C）が担持された固体触媒成分、成分（A）に成分（B）および成分（C）が担持された固体触媒成分、成分（D）に成分（B）および成分（C）が担持された固体触媒成分、成分（D）に成分（A）、成分（B）および成分（C）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されて入れもよい。また、予備重合の際には、必要に応じて、前記一般式（II-1）または（II-3）で表される有機ケイ素化合物、前記一般式（III）で表されるポリエーテル化合物のような電子供与体を使用してもよい。

【０１７１】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【０１７２】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いるα-オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【０１７３】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、チタン触媒成分（A）は、反応容積１リットル当り、チタン原子に換算して通常10^{-8}～10^{-3}モル、好ましくは10^{-7}～10^{-4}モルとなるような量で用いられ、成分（B）は通常10^{-8}～10^{-2}モル、好ましくは10^{-7}～10^{-3}モルとなるような量で用いられる。また成分（B）は、成分（B）と成分（A）（チタン原子に換算して）とのモル比〔（B）／（A）〕が、通常０．０２～１００、好ましくは０．０５～５０となるような量で用いられる。

【０１７４】成分(C-1) は、成分(C-1) と、成分（A）および成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔(C-1) ／M〕が、通常０．０１～５０００、好ましくは０．０５～２０００となるような量で用いられる。

【０１７５】成分(C-2) は、成分(C-2) 中のアルミニウム原子と、成分（A）および成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔(C-2) ／M〕が、通常１０～５０００、好ましくは２０～２０００となるような量で用いられる。

【０１７６】成分(C-3) は、成分(C-3) と、成分（A）および成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔(C-3) ／M〕が、通常１～１０、好ましくは１～５となるような量で用いられる。

【０１７７】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-５０～２００℃、好ましくは０～１７０℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～１００ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは常圧～５０ｋｇ／ｃｍ^2の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行うことも可能である。

【０１７８】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が２～２０のα-オレフィン；スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリル

ノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5,9-デカトリエンなどの炭素原子数が４～２０の鎖状ポリエン；5-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

【０１７９】これらのオレフィンは、単独であるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

【０１８０】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン（共）重合体を得ることができ、かつ２種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【０１８１】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が広いオレフィン（共）重合体を得ることができ、かつ２種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン（共）重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【０１８２】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【０１８３】なお、本実施例において、極限粘度（[η]）は、１３５℃、デカリン中で測定した。分子量分布（Mw／Mn）は、o-ジクロルベンゼンを溶媒として、１４０℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定して求めた。

【０１８４】

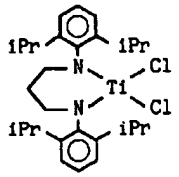
【実施例１】

[チタン触媒成分(A-1）の調製] 市販の無水塩化マグネシウム５．１ｇとデカン１９４ｍｌを４００ｍｌのガラス製フラスコに装入し、撹拌下にエタノール１８．８ｍｌを１０分間で滴下した。滴下終了後、室温で１時間撹拌した。その後、デカン２０ｍｌで希釈したジエチルアルミニウムクロリド１７．５ｍｌを１時間かけて滴下した。この際、系内温度を３５～４０℃に保持した。滴下終了後、室温でさらに１時間撹拌した。引き続き四塩化チタン７０．６ｍｌを３０分かけて滴下し、その後、８０℃に昇温し、８０℃で２時間撹拌した。反応物を８０℃に保温したジャケット付きグラスフィルターで濾過を行い、さらにデカンで数回洗浄することにより、チタンが４．８重量%、マグネシウムが１４重量%、塩素が５７重量%、アルミニウムが２．２重量%、エトキシ基が９．７重量%である固体状のチタン触媒成分(A-1）を得た。

【０１８５】[重合] 充分に窒素置換した内容積１リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサン４００ｍｌ、次いで1-ヘキセンを１００ｍｌ装入し、系内を６０℃に昇温した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で０．５ミリモル、上記で得られたチタン触媒成分(A-1）をチタン原子に換算して０．２マイクロモルおよび下記式（ａ）で示されるチタンアミド化合物(B-1）０．１マイクロモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧８ｋｇ／ｃｍ^2-G、７０℃で３０分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、１３０℃で１２時間減圧下に乾燥させた。その結果、[η]が２．８５ｄｌ／ｇ、Mw／Mnが１０．７のポリマー１１．６ｇが得られた。

【０１８６】

【化３３】



…（ａ）

【０１８７】

【比較例１】実施例１の重合において、チタン触媒成分(A-1）を用いなかったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、[η]が１．４３ｄｌ／ｇ、Mw／Mnが２．１のポリマー９．１ｇが得られた。

【０１８８】

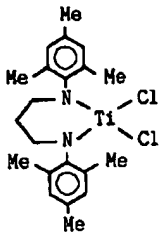
【比較例２】実施例１の重合において、チタンアミド化合物(B-1）を用いず、チタン触媒成分(A-1）をチタン原子換算で０．４マイクロモル用い、水素を２．５ｋｇ／ｃｍ^2-G導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、[η]が１．９７ｄｌ／ｇ、Mw／Mnが６．９のポリマー１０．７ｇが得られた。

【０１８９】

【実施例２】実施例１の重合において、チタンアミド化合物(B-1）に代えて下記式（ｂ）で示されるチタンアミド化合物(B-2）を０．１マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、[η]が２．７４ｄｌ／ｇ、Mw／Mnが１１．２のポリマー１１．０ｇが得られた。

【０１９０】

【化３４】



…（ｂ）

【０１９１】

【比較例３】実施例１の重合において、チタン触媒成分(A-1）を用いず、チタンアミド化合物(B-1）に代えて前記式（ｂ）で示されるチタンアミド化合物(B-2）を０．１マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、［η］が１．２８ｄｌ／ｇ、Ｍｗ／Ｍｎが２．０のポリマー８．５ｇが得られた。

【０１９２】

【実施例３】実施例１の重合において、メチルアルミノキサンの添加量をアルミニウム原子換算で１ミリモルとし、チタンアミド化合物(B-1）に代えてビス［ビス（トリメチルシリル）アミド］ジルコニウムジクロリド（[(Me3Si)2N]2ZrCl2）を２マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、［η］が３．２６ｄｌ／ｇ、Ｍｗ／Ｍｎが１０．１のポリマー９．０ｇが得られた。

【０１９３】

【比較例４】実施例１の重合において、メチルアルミノキサンの添加量をアルミニウム原子換算で１ミリモルとし、チタン触媒成分(A-1）を用いず、チタンアミド化合物(B-1）に代えてビス［ビス（トリメチルシリル）アミド］ジルコニウムジクロリド（[(M&Si)2N2ZrC12）を２マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、［η］が２．７９ｄｌ／ｇ、Ｍｗ／Ｍｎが１．９のポリマー６．４ｇが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図１】

